

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑩ 公開特許公報 (A) 昭58-197050

⑤ Int. Cl. ³ B 32 B 27/36 27/34 B 65 D 81/24 // B 65 D 1/00	識別記号 6921-4F 6921-4F 2119-3E 6862-3E	序内整理番号 6921-4F 6921-4F 2119-3E 6862-3E	④公開 昭和58年(1983)11月16日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	--	--	---

(全 6 頁)

④多層容器

②特 願 昭57-80791
 ②出 願 昭57(1982)5月12日
 ④發明者 浜与志久
 大津市花園町15番地の7

④發明者 石関彌

大津市堅田町2丁目1-3-77
 ④出願人 東洋紡績株式会社
 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明細書

1 発明の名称

多層容器

2 特許請求の範囲

1 最内層がエチレンテレフタレート系ポリエスケル樹脂、その外層が熱可塑性ポリエスケル樹脂5~9.5重量%とメタキシレン基含有ポリアミド樹脂4.5~5重量%との複合樹脂、および所望によりその外側層が耐水性樹脂から構成されてなる多層容器であり、かつ各層の内蔵部分が少くとも一方間に配向されていることを特徴とする多層容器。

3 発明の詳細な説明

本発明はガスバリアー性、力学的特性等に優れた多層容器に関するものであり、更に詳しくは貴重な物の積層構造物を延伸してなる多層容器に関するものである。

今までからホリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエスケル樹脂は、その素材の優

れた力学的性質、ガスバリアー性、耐薬品性、耐溶性、耐生性などに着目されて各種の容器、フィルム、シートなどに加工され、包装材料として広範に利用されている。特に近年、プロー成形技術と共に二軸延伸吹込成形技術の向上によりびんや缶といった中空容器としての利用も目覚ましいものがある。

然しながらポリエチレンテレフタレートを主体とする熱可塑性ポリエスケル樹脂からなる二軸延伸した容器として、万全の性能を具備しているわけではなく、特に充填する内容物がガス遮断性を要求する貴重な容器としてはその最高に有するガスバリアー性の不足から不適当であつた。これまで高ガスバリアー性の要求を有する熱可塑性樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アセチルアクリロニトリル共重合物等が明らかになっているが、それらの樹脂がつくる容器としては成形に対する软りや衝撃抵抗に乏しかつたり、あるいは剛性といった観点から实用に耐えらるものがなかった。

本発明者等は熱可塑性ポリエスチル樹脂がもつれた力学的性質、耐薬品性、衛生性を何ら損うことなく、被覆に対する遮断性を向上するためにメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂との多層にすればよいことを発見した。しかし、熱可塑性ポリエスチル樹脂とメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂とは接着性が劣ることから接着で使用するとき層間剥離を生じて強度が低下したり、外観を損う等の問題を有している。

本発明者等は上述欠点を解決すべく鋭意研究の結果、ガスバリアー樹脂としてのメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂層を該樹脂と熱可塑性ポリエスチル樹脂の複合樹脂層とすることにより上述欠点が解決されることを見い出し本発明に到達した。すなわち、本発明は最内層がエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂、その外層が熱可塑性ポリエスチル樹脂5～95重量%とメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂95～5重量%との複合樹脂、および外層によりその外側層が耐水性樹脂から構成されてなる多層容器であり、かつ容

- 3 -

器の肉瘤部分が少くとも一方向に配向されていることを特徴とする多層容器である。

本発明による多層容器は機械的性質、衛生性が優れていることはもちろんのこと、ガスバリアー性が優れるほか、各層間の接着性が優れる等の特長を有している。またガスバリアー性が水分等の影響により低下し難く耐久性に富むことも大きな特長である。

本発明でいうエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂とは、通常酸成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%，好ましくは90モル%以上がエチレングリコールであるポリエスチルを意味し、残部の他の酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、アシピン酸、セバシン酸、デカン1,10-ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、また他のクリコール成分としてプロピレングリコール、1,4-ジメチジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレン

- 4 -

グリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等またはオキシ酸としてローオキシ安息香酸、ローヒドロエトキシ安息香酸等を含有するポリエスチル樹脂を意味する。また2種以上のホリエクサカルのブレンドによりエチレンテレフタレート上記範囲となるブレンドでもよい、該ポリエクサカル樹脂の固有粘度は0.55以上の場合を有することが必要であり、更に好ましくは0.65～1.4である。固有粘度が0.55未満では、各層の前駆成形体であるパリソンを非晶質状態で保つことが出来てあるにかかられる容器の機械的強度も低下する。また固有粘度の異なる2種以上のエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂の複合物であつてもよい。

なお、エチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂には以下に示す特種樹脂、耐熱性樹脂、耐溶剂性、耐酸性不化性樹脂、抗燃性、不燃性とする特種樹脂を複合の形で含有することが出来る。

- 5 -

また、本発明に使用されるメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂は、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンとを員の30モンドのバラキシリレンジアミンを含む複合キシリレンジアミンと、分子量が6～10のn,ni-オクタジカルボン酸とかた生成された構成樹脂を分子中に少くとも70モル%含有した混合体である。

これらの混合体の例としてはポリメタキシリレンジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベカミド等のような単純混合体、およびメタキシリレン/バラキシリレンジパミド共重合体、メタキシリレン/バラキシリレンビニラミド共重合体等のような共重合体、さらびにこれらの単純重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ビペラジンのような脂環式ジアミン、パラ-ビス-(4-アミノエチル)ペニセンのような芳香族ジアミン、セイフ・ル酸のようなセオキシカルボン酸、メタキシリレンジアミンのような

- 6 -

アミノヘプタン酸のようなアーフミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体においてパラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して30%以下であり、またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位は分子鍵中ににおいて少くとも70モル%以上である。またこれらのポリマーの一部をたとえばナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン6.10、ナイロン11、ナイロン12等の重合体で構成したり、重合体中に着色防止剤、消泡剤、耐プロッキング剤、安定剤、染料、配合剤等を本発明の主旨を離さない範囲で含有させてもよい。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂と混合される熱可塑性ポリエスチル樹脂としては、最も樹脂を構成するエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂と同様のポリエスチル樹脂が好ましいが、更にオリアミド樹脂との配合割合によつてはエチレンテレフタレートモル比単位を60モル%程度

- 7 -

まで透光率が低下する事はないが、そのガラス転移温度が高いためエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂に適した延伸温度下では充分延ばされないという欠点を有している。更に非晶性樹脂であつて延伸を施しても配向結晶化を誘起しないから、残存延伸応力により容積が変形するという欠点も有している。これらの樹脂に対しSM樹脂自身は結晶性樹脂であるが比較的Tgが高いため、結晶状態からの急冷凍結により非晶化されると共に、そのTgがポリエスチル樹脂のTgとほぼ同じことから延伸による配向結晶化が充分に誘起され、既記述ガスバリアー性樹脂と異なつてやたらガスバリアー性、その能動性を有し、しかも飛躍的の高い容積を有する。

本発明による多層容器はエチレンテレフタレート系ポリエスチル樹脂(以下PET樹脂と略記)を内層とし、その外側にSM樹脂と熱可塑性ポリカルボン酸との複合樹脂層を設けてなる2層構造でもよいが、内層により更にその外側としてアーフミノ物質を設けてもよい。2層構造において

で含有する熱可塑性ポリエスチル樹脂を使用することができる。回収ポリエスチルを利用することもできる。

メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂(以下SM樹脂と略記)自体本來は非晶状態では説いため、相対粘度が1.5以上、更に好ましくは2.0以上有することが必要である。

なお、熱可塑性ポリエスチル樹脂とメタキシリレン基含有ポリアミド樹脂との混合割合は重量比で好ましくはガル95~85:15であり、特に好ましくは10:90~50:50である。

従来、高ガスバリアー性樹脂として公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物を用いる場合は、それ自体が結晶性樹脂であるためパリソング形時に失透が生じ透光性が著しく低下する。勿論延伸により解離すれば透光性は向上するが、延伸されない部分たとえばびんの底部に失透した状態で残るので外観上好ましくない。

また、ステレン-アクリロニトリル共重合体を用いた場合は、それ自体が非晶性樹脂であるため

- 8 -

は複合樹脂層中に撥水剤、撥油剤や耐水性樹脂をブレンドして更に耐水性を改良することもできる。しかし、通常は3層構造とすることにより耐水性を改良するのがよく、耐水性樹脂としてはシリコーン樹脂、弾性樹脂、ポリブロビレン樹脂、オリエスチル樹脂等が示されるが複合樹脂層の表面を本に撥水加工等により耐水性化してもよい。しかし、特に外層も最外層と同じPET樹脂で構成したもののが好ましい。

本発明の多層容器においては、熱可塑性ポリエスチル樹脂とSM樹脂との複合樹脂層の厚みは主に底面において5ム~1ミであるのが実用的である。好ましくは10ム~50ムである。また、PET樹脂層の厚みは50ム~1ミであるのが実用的である。好ましくは100ム~500ムである。更に複合樹脂層とPET樹脂層との計合の厚みは100ム~2ミであるのが実用的である。好ましくは200ム~1ミである。

本発明における容器は、容積の各部を内に充てて多層することができるが、容積の外にとも

- 9 -

- 10 -

体の吹込みにより膨張させてびんの形に風形することが出来る。

多層構造を有するパリソンは、通常の射出成形または複数の溶融射出装置を有する成形機により、内層から順次段階的に形成することにより、あるいは多層押出成形機により形成した多層パイプの一端を有効化すること等によつて得られる。この場合 PET樹脂層と混合樹脂層との2層パリソン、あるいは更に最外層に耐水性樹脂層を設けた多層パリソンが成形されるが、最外層は2層パリソンを成形した後コートイングによつて形成することもできる。更に、容器を吹込み成形した後成形させてもよい。

一方、複数台の射出シリンダーを有する成形機を使用し、同一の金型に1回の型締め動作でPET樹脂と混合樹脂をタイミングをそらして連続的かつ交互に射出できる成形機あるいは金型を用いて多層パリソンを成形することもできる。この場合は最内層と最外層は同じPET樹脂から成られた多層パリソンとなる。

- 12 -

かくして成形されたパリソンは吹込み成形により容器に成形される。その後、パリソンの加熱は、プロツクヒーター・や赤外線ヒーター等の通常の発熱体を有する加熱オーブン中で行うことが出来る。

本発明の構成成分からなる多層パリソンの端台の延伸度はPET樹脂単体からなるパリソンの延伸度とは逆向きでよく、PET樹脂のガラス転移温度(T_g)と増加し、($T_g + 15$)で以上、(2($T_g + 15$)で以下、とりわけ80~150でが好ましい。延伸は軸方向に1~4倍、周方向に2~7倍延伸するのが好ましく、とりわけ延伸倍率を高くすることにより外層と中間層、中間層と内層といつた層間の接着性が向上するとともに透明性も高くなることから、曲板延伸倍率(軸方向の延伸率と周方向の延伸率)で5~18倍が更に好ましい。

以下実験例により本発明を説明する。また本発明で設定した各特性を定義を以下に示す。

(1) PET樹脂の延伸倍率(λ)：フェノール・ナタウカロリエイン=6~4(中間層・混合層)

を用いて30で測定した。

- (2) SM樹脂の η_{inh} ：液脂1gを9.6重量を硫酸100mlに溶解、25で測定した相対粘度。
- (3) 延伸率： λ ベロ折半計に側を数を算出し、25でナトリウムのD水を用いて測定した。軸、周方向(いずれも平面方向)の延伸率をそれぞれ n_x 、 n_y 、厚み方向の延伸率を n_z とし、 $\frac{n_x + n_y}{2} - n_z = \lambda$ (複屈折度)を算出して軸向の程度を検知した。
- (4) 透明度及び密度：重ね積層計算ヘミスター-Sを使用し、JIS-F6714に従じて式より算出した。

$$\text{透明度} = T_2 / (T_1 + 100) \%$$

$$\text{ヘミスター} = \frac{T_1 - T_2 (T_2 / T_1)}{T_2} \times 100 \%$$

T_1 ：入射光量

T_2 ：全光吸収量

T_1 ：鏡面による吸光度

T_2 ：鏡面とカーブルによる吸光度

- (5) 解離速度：老化焼成工藝に従じて式が

過塩素酸を用い ASTM - D - 1434 - 58 に準じた方法で 3.0% の圧変化により測定した。

$\tau = 24 \text{ hr. atm.}$

水蒸気透過量: JIS-Z-0208に準じ40
て、90%RHでのカップ法による質量増加か
ら算定した。(9/24時間)

(7) 引張特性：巾 10 mm のたんざく状試片を用いて東洋ボールドウイン社製テンションにより、チャック間 50 mm、引張速度 50 mm/分の条件下で、降伏強度、破断強伸度を測定した（23 ページ）。

実施例1、2、3および比較例1、2

* 施例 1, 2, および比較例 1において最内層および最外層を構成する P E T 油脂として (2) = 0.75 のポリエチレンテレフタレートを使用し、中間層には S M 油脂又は P E T 油脂と S M 油脂とのブレンドを使用した。

実験例3および比較例2において、内層にPET樹脂を使用し、外層にSM樹脂又はPET樹脂とSM樹脂とのブレンドを使用し、外径2.5mm、長

- 15 -

ト 9 - . 内容積 1000ml のビールびん形状の中空
溶素を備た。これらの容器の性能を表-2 に示す。

卷一

実験例1		実験例2		実験例3		比較例1		比較例2	
項	目	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
最	イソシグロ-温度(℃)	260×280 ×280	左K同じ	左K同じ	左K同じ	左K同じ	左K同じ	左K同じ	左K同じ
内	ガラス-軟化より								
内	軸圧力(49.4N)	40	+	+	+	+	+	+	+
内	充電温度(℃)	18	+	+	+	+	+	+	+
内	軸出荷圧時間(秒)	15	+	+	+	+	+	+	+
内	充電時間(秒)	15	+	20	15	20			
中	軸	SM/PET -2/6	SM/PET -8/2				SM		
中	イソシグロ-温度(℃)	260×280 ×280	左K同じ				240×260 ×260		
中	ガラス-軟化より								
中	軸圧力(49.4N)	50	+				40		
中	充電温度(℃)	15	+				左K同じ		
中	軸出荷圧時間(秒)	15	+				+		
中	充電時間(秒)	20	+						
外	軸	PET	PET	SM/PET -8/2	PET	SM			
外	イソシグロ-温度(℃)	260×285 ×290	左K同じ	260×280 ×280	260×285 ×290	260×260 ×260			
外	ガラス-軟化より								
外	軸圧力(49.4N)	60	+	40	60	40			
外	充電温度(℃)	13	+	+	左K同じ	左K同じ			
外	軸出荷圧時間(秒)	15	+	+	+	+			
外	充電時間(秒)	25	+	30	25	30			

1146858-197050 (5)

さ 130 =, 肉厚4=の多層パリソンを成形した。
実施例、比較例とも同形状のパリソンを成形した。

多層パリソンの成形は、まずPET樹脂を用いて最内層を成形し、金型を順次交換して中間層をPET樹脂とSM樹脂とのブレンドから成形し、最外層をPET樹脂の積層により得た。この場合、実施例1、2および比較例1のパリソンの各層の厚みは最内層：中間層：最外層 = 1.3 mm : 1.4 mm : 1.3 mm であり、実施例3および比較例2の場合は内層：多層 = 2.6 mm : 1.4 mm である。

なが、成形はいずれも日本製鋼所製N-95型射出成形機を用いて行つた。PET樹脂とSM樹脂のブレンド割合および成形条件を表-1に示す。

このパリソンを自転用駆動装置のついたパリソン
嵌合部にパリソン脱口端を嵌装し、還赤外ヒー
タ-を有するオーブン中で回転させながらパリソ
ンの表面温度が110℃になるまで加熱した。こ
のあとパリソンを吹込金型内に挿入し延伸ロッド
の移動速度22mm/s、圧縮気体圧20kg/cm²の
条件下で吹込成形し、全長265mm、断面の外径

- 16 -

卷 - 2

	實驗例 1	實驗例 2	實驗例 3	比較例 1	比較例 2
第二過濾量 (cc/min. 24hr. atm)	30	22	17	18	15
水蒸氣透過量 (g/cm ² 24hr.)	06	06	07	08	08
壓縮氣體吸收 (g/cm ²)	內層一中間層內層一中間層 630 586	內層一中間層 543	內層一中間層 0	內層一中間層 0	內層一中間層 0
壓縮 (△n)	中間層一中間層 588	中間層一中間層 523	/	中間層一中間層 0	/
引發 濃度 (g/cm ³)	0.058	0.057	0.055	0.059	0.060
引發 濃度 (g/cm ³)	995	850	830	970	813
引發 濃度 (g/cm ³)	1475	1259	1140	1395	1026
引發劑 濃度 (%)	96	76	79	93	74

測定は酸素及び水蒸気透過量はボトル状態で、
その他の項目はボトルの主要瓶部より切り出した
試験片を用いて行つた。

その結果、本発明による多層容器は透明性、ガスバリアー性、柔軟的特性をすぐれることに、層間接着性がすぐれ、容器として耐久性に富むことがわかる。これに付し比較例は層間接着性がさし

- 12 -

い欠点を有していた。なお、表示していないが
PET膜物100ミから成形された同形状の单層
パリソンを同様に吹込成形して得られた比較容器
の放電通過量は7.5 $\text{A} / \text{m}^2 \cdot 2.4 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ と劣つ
ていた。

特許出願人 東洋筋膜株式会社